

## カドミウムテルライド単結晶の大型化に関する研究

著者	田中 明和
号	1589
発行年	1994
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10396">http://hdl.handle.net/10097/10396</a>

氏 名	田 中 明 和
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 15 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 53 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻前期課程修了
学 位 論 文 題 目	カドミウムテルライド単結晶の大型化に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 一色 実    東北大学教授 本間 基文 東北大学教授 須藤 建

## 論 文 内 容 要 旨

Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体材料の一つである、カドミウムテルライド (CdTe) は、室温で動作する高感度の放射線検出器材料、あるいはすぐれた赤外線検出器材料である  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (MCT) 結晶のエピタキシャル成長用基板材料として重要である。しかしながら、Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体は一般に、構成成分の蒸気圧が高く、機械的性質が脆弱であるため、大型で高品質な単結晶を製造する技術は確立されていない。本論文は、特性が良好かつ均一であって工業材料として利用可能な、大型 CdTe 単結晶の成長法の確立を目的とした。

本論文では、まず CdTe の物性と結晶成長法についてまとめ、次に結晶特性の評価において欠かさない結晶の極性と転位密度の評価法について検討した。結晶の大型化はブリッジマン法をベースに、これを改良する方向で進めた。本研究では、特に成長界面形状あるいは化学量論的組成からの組成偏差が結晶性に及ぼす影響について、成長条件との関連においてくわしく検討した。更に、結晶特性の向上についても検討を進め、放射線検出器用の半絶縁結晶と、MCT との格子整合性を大幅に改善したエピタキシャル成長基板用結晶の成長を試みた。

本論文は、以上述べた経緯をまとめたもので全編 8 章よりなる。以下に各章の要旨を述べる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、(111) 面の極性判定と化学処理 (エッチング) による転位密度の評価法を検討した。(111) 面の極性判定には PIXE 法を用い、幾何学的に CdTe 結晶の Cd 面と Te 面を決定することができた。また、化学処理による転位評価は、従来広く用いられていた EAg-1 液ではなく、Nakagawa

液処理により正しく評価できることを明らかにした。

第3章では、多結晶合成法について検討した後、直径30mmの成長容器を用いてブリジマン法により CdTe 単結晶を成長し、得られた結晶の特性を X 線回折、化学処理、フォトルミネッセンス、Hall 測定、赤外線顕微鏡、赤外吸収測定などを用いて評価した。

まず、CdTe 多結晶の合成反応過程を示差熱分析法を用いて調べたところ、従来の報告とは異なり、合成は Te の融解温度（450℃）と 800～900℃の範囲で起きる 2 度の急激な発熱反応で進行すること、また、450℃における反応を促進することにより、石英封管中で大量の CdTe を安全に合成可能であることを明らかにした。

結晶成長においては、主に垂直ブリジマン（VB）法を用いたが、パイロメータで成長容器先端部の温度をモニターすることにより、融液の過冷却による不安定な核発生を防ぎ、かつ種付け育成が再現性良く行われる方法を提案した。さらに、種々の育成条件で結晶成長を行い次のような結論を得た。

CdTe 結晶の単結晶化を疎外している最大の要因は回転双晶の発生である。この双晶の発生頻度は縦方向の温度勾配で支配されており、発生頻度の低下には温度勾配の低減が効果的であった。また、成長方向の温度勾配は転位密度と転位の配列をも支配していた。さらに、低温度勾配下で育成した結晶内部の転位配列の観察から、リニエージ構造の発達も単結晶化を阻害していることを見出した。リニエージの発達は成長界面形状の影響を受けやすいこと、低温度勾配の下では成長界面形状が凹になり易いことから、結晶の大型化には、成長界面形状の観察と制御に関する研究が必要であるとの結論を得た。

一方、結晶の電気特性はチャージ組成依存性を示し、化学量論的である場合には結晶内部に顕著な不均一性を生じた。このような電気特性の不均一性は、結晶成長およびその後の冷却過程において、結晶が異なる Cd 蒸気圧の下に置かれることにより生じたものであることを明らかにした。また、結晶中にはインクルージョンも多数見られた。Te 過剰の場合には A 型、Cd 過剰では B 型のインクルージョンが現れ、B 型はその周囲数 100  $\mu\text{m}$  の範囲に転位網を伴うことを見いだした。結晶中の不純物については質量分析法では  $10^{16}/\text{cm}^3$  程度の値が得られたが、電氣的に活性な不純物にはドナーが  $10^{14}/\text{cm}^3$ 、アクセプタが  $10^{15}/\text{cm}^3$  程度であった。しかし、Te 過剰組成において低温度勾配で育成した VB 結晶はシャープなフォトルミネッセンススペクトルを示し、顕著な不純物の残留や高濃度の点欠陥の存在は認められなかった。

第4章では、結晶性に大きな影響を与えられと考えられる成長界面の形状に注目し、成長条件と界面形状および界面形状と結晶性との関係を調べた。結晶成長は直径500mmの成長容器を使用して温度勾配法（VGF）により行い、成長界面形状は Zn 添加法その他、結晶内部の温度を熱電対で測定することにより評価した。

図1に示すように、2～3℃/cmの温度勾配の下、VGF法で育成した CdTe 結晶の成長界面は、従来報告されているよりも結晶側から融液側に対して極度に凹であり、これを凸ないし平滑に維持

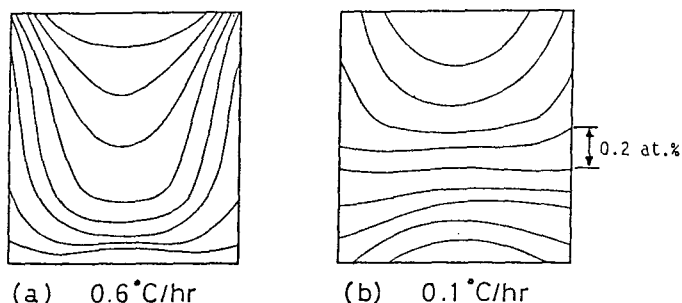


図1 Zn添加GF法で育成した結晶中のZnの等濃度線 (= 成長界面形状)

(a) 冷却速度=0.6°C/H  
(b) 冷却速度=0.1°C/H

するには冷却速度を0.1/h程度まで遅くする必要がある。さらに、冷却速度をこのように遅くしても界面形状を凸に保てるのは結晶の直径程度であった。これは、CdTeの融点近傍の熱伝導度が小さいため、結晶成長の進行にともない成長容器底部の結晶の厚みが増すにつれて結晶中央部の凝固潜熱の放散が阻害されたことによるものであり、CdTe決勝の大型化には結晶長を長くするよりも大口径化が有効であるとの結論を得た。また、重要な結晶欠陥である回転双晶と転位の密集により形成されるリニエージ構造の発生は、成長界面形状に強く依存していることが明らかとなり、成長界面を凸に保つことにより図2に示すような低転位密度の結晶を得ることができた。

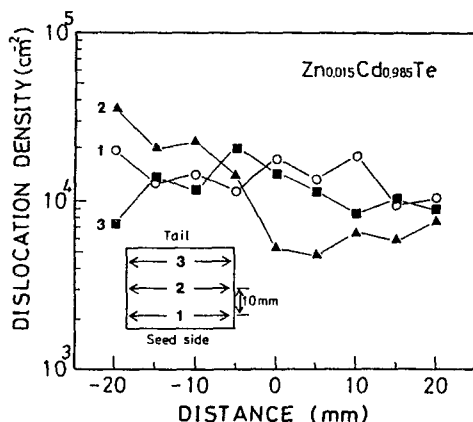


図2 凸界面で育成した結晶の転位分布

第5章では、VGF法を用いて直径100mmの単結晶の育成を行った。平底の成長容器を使用し、種子結晶の先端部と成長容器底部の周辺部との間に約30°Cの温度差を設けることにより、結晶の約70%の領域で固液界面形状を凸に維持でき、図3に示すような、転位密度の低い75x100mm<sup>2</sup>の大型(111)基板を得ることができた。しかし、ここでは蒸気圧制御を行わなかったため、チャージ組成に依存したインクルージョンの発生と電気的特性の不均一が見られ、これらは成長容器の大きさと共に増大する傾向を示した。

また、Te過剰組成のもと、Clを添加して育成した半絶縁性CdTe単結晶からプレーナー型の放射線検出素子を作製し、ガンマ線(約60keV)に対する応答特性を測定することによって結晶の均一性を評価した。光電ピークのFWHMは約9%, 電子と正孔の寿命-移動度積はそれぞれ  $1 \times 10^3$

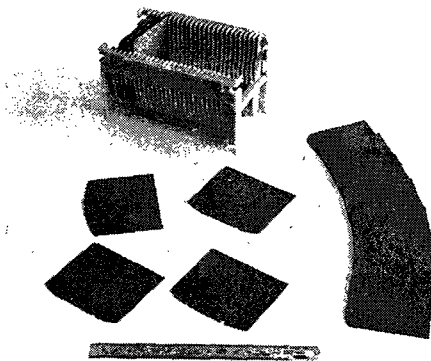


図3 75x100mm<sup>2</sup>の(111)ウエハ

$\text{cm}^2/\text{v}$  以上、 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{v}$  台であり、THM 法の結晶と同程度であった。また、固化率0.2~0.7の領域からサンプリングした208個の素子の計数率のばらつきは $\pm 4\%$ 以下であり、この結晶はカウンターグレードの放射線検出素子として使用できることが分かった。

第6章では、蒸気圧制御法を導入し、化学量論的組成からの組成偏差に起因する結晶欠陥の発生および結晶特性の不均一性の改善を試みた。まず、Cd と Te の飽和蒸気圧下でインクルージョンを含む結晶を熱処理したところ、インクルージョンは不足成分蒸気中の熱処理で消滅した。しかし、B型インクルージョンに付随した転位網は消滅しないため、B型インクルージョンの発生を防ぐ必要のあることが分かった。

次に、Cd リザーバを使用した2ゾーン法により結晶育成過程に蒸気圧制御を導入し、電気特性の均一化とインクルージョンサイズの低減を試みた。Cd 蒸気圧を約1.4atm に固定して融液を凝固させた後、引き続き結晶を0.1atm のCd 蒸気圧の下、900℃で均一熱処理して結晶組成をわずかにTe 過剰とし、さらにCd 蒸気圧を制御しつつ結晶を冷却することにより、直径100mmの結晶においてインクルージョンをAタイプに、また、その寸法を $3\mu\text{m}$ 以下に再現性良く制御することができた。

第7章では、第三元素(Si, Al, Fe, Ge, Sn, Zn, Se, Mn)添加の効果を調べた。Si, Al, Ge等において若干の双晶発生の抑制効果が、またSi, Alには結晶表面の気泡の発生を顕著に抑制する効果が認められる一方、Mnは双晶の発生を顕著に助長した。また、ZnやSeでは転位密度の低減効果が確認できた。この場合、ZnやSeの添加量とともに結晶のビッカース硬度が増加することから、転位密度の低減は、ZnとSeの固溶強化作用によるものと考えられた。

ZnとSeはいずれもMCTとの格子整合を改善することが知られている。一方、これらの元素の結晶内分布は逆の傾向を示すことから、両者を同時に添加して結晶の格子定数の均一化を試みた。これらの元素の偏析係数を実験で求めた後、格子定数の結晶内分布が均一となる添加量を見積り、実験で格子定数分布を確認した。その結果、添加量を $\text{Zn}/\text{Se}=0.27$ に設定することで、図4に示すように、格子定数の均一性が大幅に改善された。この結晶の転位密度は無添加結晶の $1/10\sim 1/100$ 程度であり、赤外線透過率も良好であることから、本技術は高品質のMCT用エピタキシャル成長基板を製造する優れた方法を提供するものであることを示した。

第8章は総括であり、第7章までの本研究で得られた結果をまとめ、今後の課題について述べた。

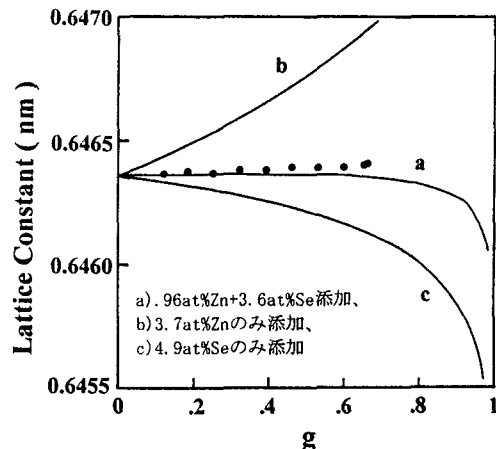


図4 Zn, Se添加結晶の格子定数分布

## 審 査 結 果 の 要 旨

カドミウムテルライド (CdTe) 単結晶は高感度の放射線検出器用材料として、あるいは赤外線検出器用材料である  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (MCT) 結晶のエピタキシャル成長用基板として応用され、量産化のために均質な高品位大型単結晶の性緒影響が望まれている。本論文は、特性が均一な高品位大型 CdTe 単結晶の成長法を確立するまでの研究経過を纏めたものであり、全編 8 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では、(111) 面の極性決定に初めて PIXE 法を適用し、化学腐食によるエッチピットと極性との対応から、転位密度は従来から広く用いられている EAg-1 ではなく、Nakagawa 液によって正しく評価できることを明らかにしている。

第 3 章では、石英封管内で安全に多結晶合成を行う方法を確立し、ブリジマン法により直径 30mm の単結晶の育成を行い、単結晶化を阻害している要因が回転双晶の活動やリネージュの発達であることを指摘し、これら欠陥の発生と成長条件との関連を明らかにするとともに、結晶の電気特性の不均一性やインクルージョンの発生と配合組成との間の関係を明らかにし、高品位化への指針を得ている。

第 4 章では、温度勾配凝固法 (VGF) による結晶成長を行い、成長条件と界面形状および結晶性との関係を調べている。正確な成長界面形状の評価を行うため Zn 添加法を開発し、CdTe 結晶の成長界面は結晶側から融液側に対して極めて凹になり易く、凸に保てるのは結晶の直径程度であることを明らかにし、CdTe 結晶の大型化には結晶長を長くするよりも大口径化が有効であることを見いだしている。

第 5 章では、前章で得られた結果に基づき、VGF 法によって直径 100mm の単結晶の育成を行い、成長界面形状を凸にすれば低転位の大型単結晶が得られることを実証している。また、VGF 法で成長させた結晶から放射線検出素子を作製し、結晶全体で検出特性が良好かつ均一であることを示し、実用レベルの放射線検出素子の大量生産を可能にしている。

第 6 章では、直径 100mm の結晶成長に蒸気圧制御法を導入し、電気特性が均一でインクルージョンの無い単結晶を得るための成長法を確立している。

第 7 章では、第三元素の添加効果を調べ、Zn と Se に固溶強化による転位密度の低減効果があることを示し、偏析方向の異なる両元素を同時に添加することにより、MCT と格子整合する高品質エピタキシャル成長基板を歩留まりよく製造する方法を提案している。

第 8 章は総括である。

以上要するに本論文は、実用上重要な高品位大型カドミウムテルライド単結晶の成長法を確立したもので、材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。